

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-279272 ✓

(43)Date of publication of application : 12.10.1999 ✓

(51)Int.Cl.

C08G 63/91

C08J 7/00

C08J 7/00

C08L 1/00

C08L 3/00

C08L 67/04

C08L 93/00

(21)Application number : 10-103391 ✓

(71)Applicant : JAPAN ATOM ENERGY RES INST
DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 31.03.1998

(72)Inventor : YOSHII FUMIO
MAKUUCHI KEIZO
MITOMO HIROSHI
DALMAWAN DALWISS
MURAKAMI TEI

(54) BIODEGRADABLE SHRINKABLE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a shrinkable film having excellent biodegradability, moldability and mechanical characteristics.

SOLUTION: This biodegradable shrinkable film is obtained by producing a film from a resin composition obtained by adding resin additives to a lactone- containing resin comprising polycaprolactone and one or more other biodegradable resins by an inflation method, and subsequently biaxially orienting the film. Therein, the polycaprolactone as a component constituting the lactone-containing resin, is subjected to a radiation irradiation treatment.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-279272

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 G 63/91		C 0 8 G 63/91	
C 0 8 J 7/00	C F D	C 0 8 J 7/00	C F D
	3 0 5		3 0 5
C 0 8 L 1/00		C 0 8 L 1/00	
3/00		3/00	
審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-103391	(71) 出願人	000004097 日本原子力研究所 東京都千代田区内幸町 2 丁目 2 番 2 号
(22) 出願日	平成10年(1998) 3 月31日	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町 1 番地
		(72) 発明者	吉井 文男 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力 研究所高崎研究所内
		(72) 発明者	幕内 恵三 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力 研究所高崎研究所内
		(74) 代理人	弁理士 三浦 良和
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 分解性収縮フィルム

(57) 【要約】

【課題】 分解性、成形性、機械的特性に優れた収縮フィルムを提供すること。

【解決手段】 ポリカプロラクトンと他の生分解性樹脂とからなるラクトン含有樹脂に樹脂添加剤を配合した樹脂組成物をインフレーション法により製膜し、二軸延伸して得られた収縮フィルムであって、該ラクトン含有樹脂の構成成分であるポリカプロラクトンが、放射線照射処理がされたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ラクトン樹脂 (a) 単独もしくはラクトン樹脂 (a) と他の生分解性樹脂 (b) とからなるラクトン含有樹脂 (c)、又は該ラクトン含有樹脂 (c) と樹脂添加剤 (d) からなるラクトン含有樹脂組成物

(e) を成形してなる収縮フィルムであって、該収縮フィルムの構成成分ラクトン樹脂は単独で又は他の少なくとも 1 の構成成分と共に放射線照射処理がされたものであることを特徴とする分解性収縮フィルム。

【請求項 2】 ラクトン樹脂 (a) が、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトンなどの各種メチル化カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの 2 種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体の混合物である請求項 1 に記載の分解性収縮フィルム。

【請求項 3】 他の生分解性樹脂が、合成及び／又は天然高分子である請求項 1 に記載の分解性収縮フィルム。

【請求項 4】 合成高分子が、脂肪族ポリエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、又はこれらの混合物からなる請求項 3 に記載の分解性収縮フィルム。

【請求項 5】 天然高分子が、澱粉、セルロース、カラギーナン、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、又はこれらの混合物からなる請求項 3 に記載の分解性収縮フィルム。

【請求項 6】 樹脂添加剤が可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤又はこれらの混合物である請求項 1 に記載の分解性収縮フィルム。

【請求項 7】 可塑剤が、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、又はこれらの混合物である請求項 6 に記載の分解性収縮フィルム。

【請求項 8】 熱安定剤が、脂肪族カルボン酸塩であることを特徴とする請求項 6 に記載の分解性収縮フィルム。

【請求項 9】 滑剤が、パラフィン、炭化水素樹脂、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、変性シリコン、金属石鹸、又はこれらの混合物である請求項 6 に記載の分解性収縮フィルム。

【請求項 10】 一軸又は二軸延伸された請求項 1～9 のいずれかに記載の分解性収縮フィルム。

【請求項 11】 食品包装、物品包装、引っ越し用資材に使用される請求項 1～10 のいずれかに記載の分解性収縮フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放射線処理したラクトン樹脂を含むラクトン含有樹脂又はラクトン含有樹脂と樹脂添加剤からなる組成物を成形してなる分解性収縮フィルムに関するものであり、該分解性収縮フィルムは成形性、耐熱性等の物性と分解性が改良される。

【0002】

【従来の技術】従来、包装等に用いられている収縮フィルムは、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂やポリスチレン系樹脂が主流をなしている。しかし、このような樹脂から製造された収縮フィルムは、廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、埋設すると半永久的に地中に残留し、投棄された場合は景観を損なうという問題を生じている。これまで、自然環境下で分解する収縮フィルムは存在しなかった。そこで、これらの問題を解決するために、近年、生分解性樹脂が注目されている。ここに生分解性樹脂とは、材料としての使用時には汎用のプラスチックとほぼ同等の物性を持つが、廃棄後、土上、土壤中、堆肥中、活性汚泥中、水中等の自然環境下においては速やかにバクテリアやカビ等の微生物により生化学的に、又は温度、湿度、光等の自然条件により、分解、資化される高分子をいい、微細に分解され、ものによっては最終的には二酸化炭素と水になる。

【0003】従来、生分解性樹脂としては上記諸要求を満足させるために、特定のポリエステル系生分解性樹脂の他、澱粉-EVOH (エチレン-ビニルアルコール共重合体) 系樹脂、EVOH 系樹脂-脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂-ポリオレフィン系樹脂等、ブレンド系の樹脂組成物が知られており、これらの樹脂又は樹脂組成物はフィルム等各種の形状に成形されて実用に供されているが、収縮フィルムとして要求される物性、廃棄後に要求される生化学的分解性等の他、フィルム等の製造時に要求される成形性においてバランスの採れた、優れた樹脂組成物は未だ提案されていない。特開平 8-188706 号公報には、生分解性樹脂であるポリカプロラクトン (以下、PCL と略称することがある) 80～100 重量%と、生物によって産出される生分解性直鎖状ポリエステル系樹脂 20～0 重量%との混合物 100 重量部に対して滑剤 0.3～0.8 重量部を配合してなる組成物を成形して得られた生分解性プラスチックフィルム製袋が開示されているが、フィルム成形時の機械的強度に問題があり、フィルムを量産することは困難であるばかりか、該袋は生ゴミと共にコンポスト化装置に投入しても袋の生化学的分解に 100 日もかかるので、分解速度は十分速いとは言えない。

【0004】一方、ラクトン樹脂は、結晶性の樹脂であり、融点が、例えば PCL では 60℃ と比較的低く、耐熱性、引張強度が不十分であり、フィルム等包装材への応用に限界がある。このため、PCL 等の高分子材料を放射線処理して、橋かけ等による改質が検討されている。工業的に広く使用されている放射線としては、コバルト 60 からの γ 線と加速器からの電子線がある。しかし、放射線橋かけは高分子材料の非結晶領域を中心にして起こるため、ポリラクトン樹脂をそのまま、室温付近で照射処理には例えば 200 kGy といった大線量を要し、しかもゲル分率が高くなりやすく、逆に、融点近傍での処理では多数のボイドが発生して強度を低下させる傾向を有する。従って、従来行われてきた放射線処理条件の踏襲では、例えばラクトン樹脂の橋かけ処理をしても、実用的材料は得られない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、収縮フィルムの成形性、使用時の物性、廃棄後の生化学的分解性等の点においてバランスのとれた、収縮フィルムを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者はかかる目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の条件下に放射線処理をしたポリカプロラクトンを代表例とするラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂に、滑剤、可塑剤、熱安定剤等を添加することにより、フィルムの成形性、フィルム物性、廃棄後の生分解性等の点においてバランスの取れた収縮フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】本発明の第 1 は、ラクトン樹脂 (a) 単独もしくはラクトン樹脂 (a) と他の生分解性樹脂 (b) とからなるラクトン含有樹脂 (c)、又は該ラクトン含有樹脂 (c) と樹脂添加剤 (d) からなるラクトン含有樹脂組成物 (e) を成形してなる収縮フィルムであって、該収縮フィルムの構成成分ラクトン樹脂は単独で又は他の少なくとも 1 の構成成分と共に放射線照射処理がされたものであることを特徴とする分解性収縮フィルムを提供する。本発明の第 2 は、ラクトン樹脂 (a) が、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトンなどの各種メチル化カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの 2 種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体の混合物である本発明の第 1 に記載の分解性収縮フィルムを提供する。本発明の第 3 は、他の生分解性樹脂が、合成及び／又は天然高分子である本発明の第 1 に記載の分解性収縮フィルムを提供する。本発明の第 4 は、合成高分子が、脂肪族ポリエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコー

ル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、又はこれらの混合物からなる本発明の第 3 に記載の分解性収縮フィルムを提供する。本発明の第 5 は、天然高分子が、澱粉、セルロース、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、又はこれらの混合物からなる本発明の第 3 に記載の分解性収縮フィルムを提供する。本発明の第 6 は、樹脂添加剤が可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤又はこれらの混合物である本発明の第 1 に記載の分解性収縮フィルムを提供する。本発明の第 7 は、可塑剤が、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、又はこれらの混合物である本発明の第 6 に記載の分解性収縮フィルムを提供する。本発明の第 8 は、熱安定剤が、脂肪族カルボン酸塩であることを特徴とする本発明の第 6 に記載の分解性収縮フィルムを提供する。本発明の第 9 は、滑剤が、パラフィン、炭化水素樹脂、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、変性シリコン、金属石鹸、又はこれらの混合物である本発明の第 6 に記載の分解性収縮フィルムを提供する。本発明の第 10 は、一軸又は二軸延伸された本発明の第 1～9 のいずれかに記載の分解性収縮フィルムを提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において使用されるラクトン樹脂は、ラクトンモノマーの単独重合体、2 種以上のラクトンモノマーからなるラクトン共重合体、ラクトンモノマーとラクトンモノマー以外のモノマーとの共重合体、及びこれらの混合物が挙げられる。ラクトンモノマーとしては、 ϵ -カプロラクトン；4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトンなどの各種メチル化カプロラクトン； β -プロピオラクトン； γ -ブチロラクトン； δ -バレロラクトン；エナントラクトン等が挙げられる。ラクトンモノマーと共重合されるラクトンモノマー以外のモノマーとしては、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；後述する脂肪族ポリエステルで例示される脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

【0009】本発明においては、ポリラクトンに他の生分解性樹脂を併用してもよい。他の生分解性樹脂としては、ラクトン樹脂に併用して収縮フィルムに成形され得る樹脂であれば特に限定されず、各種公知の合成及び／又は天然高分子が使用される。合成高分子としては、後述する脂肪族ポリエステル、生分解性セルロースエステ

ル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、又はこれらの混合物が挙げられる。天然高分子としては、澱粉、セルロース、紙、パルプ、綿、毛、絹、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0010】合成高分子としての脂肪族ポリエステル樹脂とは、ラクトン樹脂以外のポリエステル樹脂であり、縮合重合系で得られた脂肪族ポリエステル樹脂である。上記脂肪族ポリエステル樹脂としては、ポリ乳酸、ポリ乳酸コポリマー等のヒドロキシカルボン酸のポリマー、コポリマー；低分子脂肪族ジカルボン酸と低分子脂肪族ジオールとのポリエステル、コポリエステル等が挙げられる。ポリ乳酸としては、例えば、ECOPLA（カーギル社製）、ラクティ（島津製作所製）等が挙げられる。低分子脂肪族ジカルボン酸と低分子脂肪族ジオールとのポリエステルとしては、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジオールと、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルが好ましい。ジオール含有量は、20重量%～70重量%であり、かつ脂肪族ジカルボン酸含有量30重量%～80重量%のものが用いられる。脂肪族ポリエステル樹脂としては、GPCによる標準ポリスチレン換算で数平均分子量が20,000以上200,000以下、好ましくは40,000以上のものが使用できる。市販のジオール/脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルとしては、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等の生分解性のポリエステル樹脂、例えば、ビオノーレ（昭和高分子株式会社製）等を例示することができる。脂肪族ポリエステル樹脂は、低分子量の脂肪族ポリエステルにヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族イソシアネートを添加、反応させてウレタン結合により高分子量化したものでよい。

【0011】ポリカプロラクトンとポリ乳酸を用いる場合は、配合重量比率は、99/1～1/99であり、好ましくは90/10～60/40である。ポリカプロラクトンとジオール/脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルを用いる場合は、重量比率80/20～20/80の範囲で配合される。ポリ乳酸、ジオール/脂肪族ジカルボン酸からのポリエステル、ポリカプロラクトンの生分解ポリマーの三種を混合して用いる場合は、ジオール/脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルとポリカプロラクトンの重合比率が30/70～70/30であり、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの重合比率が20/80～80/20であるように配合する。上記組成により収縮フィルムを成形する場合には、収縮曲線のカーブがなめらかとなり、収縮フィルムを容器に装着させて収縮させた場合、収縮時におけるシワの発生を防止することができる。

【0012】上記生分解性セルロースエステルとしては、酢酸セルロース、セルロースブチレート、セルロー

スプロピオネート等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロース等の混成エステルが例示できる。これらのセルロースエステルは、単独でまたは二種以上混合して使用できる。これらのセルロースエステルのうち有機酸エステル、特に酢酸セルロースが好ましい。

【0013】前記合成高分子としてのポリペプチドとしては、ポリアミノ酸およびポリアミドエステル等が例示できる。

【0014】前記澱粉としては、生澱粉、加工澱粉及びこれらの混合物が挙げられる。生澱粉としてはトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キャッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等が挙げられ、加工澱粉としては、物理的変性澱粉（ α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）、酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）、化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）、化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）などが挙げられる。上記の中、エステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など；エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉など；カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物など；架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉などが挙げられる。上記澱粉の添加量は特に限定されるものではないが、上記添加目的を効果的に達成するためには、ラクトン樹脂、又はラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂の合計量100重量部に対して、10～80重量部が好ましいが、25～50重量部の範囲が特に好ましい。

【0015】本発明で用いる滑剤としては、一般に用いられるものが使用可能である。たとえば、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリクリセロール、金属石鹸、変性シリコンまた

はこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂等が挙げられる。配合量は、ラクトン樹脂、又はラクトン樹脂と他の生分解性樹脂との合計 100 重量部に対し、滑剤を 0.05～5 重量部、好ましくは、0.1～3 重量部を添加する。0.05 重量部未満であると効果が充分でなく、5 重量部を超えるとロールに巻きつかなくなり、物性も低下する。市販品としては、リケスター EW-100（理研ビタミン社製）やヘキストワックス OP（ヘキスト社製）等が挙げられる。

【0016】本発明で用いる可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤またはこれらの混合物が挙げられる。たとえば、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジイソデシル（DIDP）等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル（DOA）、アジピン酸ジイソデシル（DIDA）等のアジピン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル（DOZ）等のアゼライン酸エステル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸トリブチル等のヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリプロピレングリコールアジピン酸エステル等のポリエステル系可塑剤であり、これらは一種または二種以上の混合物で用いられる。好ましくは、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル（DOZ）が挙げられる。これら可塑剤の添加量としては、ラクトン樹脂、又はラクトン樹脂と他の生分解性樹脂との合計 100 重量部に対して、3～30 重量部の範囲が好ましい。さらに、好ましくは 5～15 重量部である。3 重量部未満であると、破断伸びや衝撃強度が低くなり、また 30 重量部を超えると、破断強度や衝撃強度の低下をまねくので好ましくない。

【0017】本発明で用いる熱安定剤としては、脂肪族カルボン酸塩がある。脂肪族カルボン酸としては、特に脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸等の天然に存在するものが好ましい。塩としては、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。これらは、一種または二種以上の混合物として用いることができる。添加量としては、ラクトン樹脂、又はラクトン樹脂と他の生分解性樹脂との合計 100 重量部に対して、0.5～10 重量部の範囲で、好ましくは、0.5～5 重量部の範囲である。上記範囲で熱安定剤を用いると、衝撃強度（アイゾット衝撃値）が向上し、破断伸び、破断強度、衝撃強度のばらつきが小さくなる効果がある。

【0018】前記ラクトン樹脂、ラクトン樹脂組成物又は更に前記各種添加剤を加えた組成物に対して、必要に

応じて、光分解又は生分解促進剤、前記樹脂組成物成分としてのラクトン樹脂及び脂肪族ポリエステル樹脂以外の樹脂成分（例えば、エチレン/酢酸ビニル共重合体（EVA）やその他のポリオレフィン、水素添加スチレン-ブタジエンゴム、ポリウレタン、ポリアミド、ポリヒドロキシブチレート等）、前記澱粉以外の天然高分子（例えば、多糖類系高分子、セルロース系高分子、タンパク質系高分子等）、直径が 50 ミクロン以下の、紙より製造した微粉末粒子、熱安定剤、増量剤、炭酸カルシウム等の充填剤、滑剤、着色剤、難燃剤、耐水化剤、自動酸化剤、紫外線安定剤、架橋剤、抗菌剤、除草剤、酸化防止剤、脱臭剤等を添加することができる。又、澱粉変性剤として、尿素、アルカリ土類、アルカリ金属水酸化物及びこれらの混合物も添加可能である。所定の放射線照射処理はこれらの添加前又は後に行ってもよい。

【0019】上記エチレン/酢酸ビニル共重合体としては、エチレン含有量 10～70 重量%かつ酢酸ビニル含有量 30～90 重量%のものが挙げられるが、好ましくは、エチレン含有量 20～40 重量%かつ酢酸ビニル含有量 60～80 重量%のものである。酢酸ビニル含有量が 30 重量%未満であると、破断伸びが小さくなり、酢酸ビニル含有量が 90 重量%を超えると、衝撃強度（アイゾット衝撃値）が小さくなる。重量平均分子量としては 5 万～50 万程度が望ましい、5 万未満であると、破断強度、降伏強度が低下し、破断伸びも小さくなる。また、50 万を超えると破断強度が低下する。添加量としては、ラクトン樹脂、又はラクトン樹脂と他の生分解性樹脂との合計 100 重量部に対して、EVA 5～70 重量部であるが、好ましくは 10～30 重量部である。EVA が 5 重量部未満であると、充分な破断伸びや衝撃強度が得られず、EVA が 70 重量部を超えると、本組成物の透明性が低下し、強度も大きく低下する。市販の EVA としては、エバスレン 250、310P、450P（大日本インキ社製）などが挙げられる。本発明を収縮フィルムに応用した場合、EVA が添加されていると低温での収縮率が向上する（低温収縮性に優れる）ので、好ましい。

【0020】上記光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α , α -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体；キノロン類；チオキサントニン類；フタロシアニンなどの光励起材、アナターゼ型酸化チタン、エチレン-酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示される。これらの光分解促進剤は、1 種又は 2 種以上併用できる。

【0021】上記生分解促進剤には、例えば、オキソ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、などの炭素数 2～6 程度のオキソ酸）、飽和ジ

10

20

30

40

50

カルボン酸（例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、などの炭素数2～6程度の低級飽和ジカルボン酸など）などの有機酸；これらの有機酸と炭素数1～4程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数2～6程度の有機酸、及び椰子殻活性炭等が含まれる。これらの生分解促進剤も1種又は2種以上併用できる。

【0022】本発明の収縮フィルムを構成するラクトン樹脂は、所定の放射線照射処理をしたものである。放射線照射処理を行うラクトンホモポリマーとしては、特に常温で軟化しないものが好ましく、この観点から高分子量であって融点が60℃以上の、安定した性能が得やすいポリカプロラクトン（PCL）が好適である。

【0023】以下、本発明に係るラクトン樹脂をその代表例であるポリカプロラクトンを用いて説明する。ポリカプロラクトンとしては、数平均分子量が10,000～1,000,000が好ましいが、効率的な橋かけの点で100,000～500,000のものが特に好ましい。上記分子量のポリカプロラクトンはJIS K6726の規定による相対粘度1.15～2.80を有するものであり、特に好ましくは1.50～2.80を有するものである。市販のポリカプロラクトンとしてはブラクセル（ダイセル化学社製）等が挙げられる。

【0024】放射線を照射されるラクトン樹脂は、フィルム原料として使用されるラクトン樹脂単独であっても、又は、ラクトン樹脂とラクトン樹脂組成物を構成する他の少なくとも1の成分とが共存してもよい。ここで、ラクトン樹脂組成物を構成する他の少なくとも1の成分とは、他の生分解性樹脂、滑剤、可塑剤、熱安定剤等である。

【0025】本発明においては、放射線の照射時期は、成形前、成形中、成形後のいずれの段階でもよいが、好ましくは、粉末状又はペレット状のラクトン樹脂単独、ラクトン樹脂組成物に対して行われる。なお、これら組成物の場合は、粉末状又はペレット状の各成分の単なる混合物でもよいが、適宜混練した状態の混合物を粉末、又はペレット化したものがより好ましい。また、初めに低線量で照射し、後の段階で高線量で照射する態様も含まれ、例えばペレット段階ではゲル分率0.01～10%、好ましくは0.05～1.0%になるように照射し、成形中又は成形後1～90%、好ましくは10～90%になるように照射することができる。ゲル分率が0.01～10%、好ましくは0.05～1.0%になるように照射することにより、橋かけが生じて融点が高くなり、引張強度、引裂強度が向上し、金型からの離型性、ロール付着が低下し、透明性が高くなる。

【0026】本発明に係る放射線照射処理に使用される放射線源としては、α線、β線、γ線、X線、電子線、紫外線等を使用することができるが、コバルト60から

のγ線、電子線、X線がより好ましく、中でも該γ線とか電子加速器の使用による電子線照射処理が高分子材料の橋かけ構造導入には最も便利である。

【0027】照射量は、前記のように高分子材料の橋かけ構造導入の目安になるラクトン樹脂のゲル分率を一つの尺度として決められる。ゲル分率を10%以上にする場合、橋かけは高分子材料の非結晶領域を中心にして起こるため、室温付近での照射処理では例えば200kGyといった大線量を要し、融点近傍での処理では多数のボイドが発生して強度を低下させる傾向を有する。従って、このような場合には、ラクトン樹脂を融点（ポリカプロラクトンでは60℃）以上で融解後結晶化に至らない温度（ポリカプロラクトンでは50～35℃）まで冷却した状態で行われる。この状態で上記処理をすることにより、低い線量で極めて高いゲル分率のものが得られ、圧縮成形しなくても耐熱性、強度等に優れ、ポリカプロラクトンのフィルムでは、60℃以上で延伸処理して冷却したものは透明性、熱収縮性が優れた収縮フィルムが得られる。上記のごとく放射線照射処理条件の1として「融解後結晶化に至らない状態」なる条件を特定したが、ここに言う「結晶化に至らない状態」とは、正確には特定できなが、架橋が非結晶部で起こるため、非結晶状態であることが優位である状態をいう。室温状態におけるよりも結晶化度が低ければ、それに応じた照射効果はある。なお、ラクトン樹脂単独での処理ではなくて、他の成分とからなる前記種々の組成物での処理の場合においても上記ラクトン樹脂成分の溶融状態のみを考慮すれば充分である。なお、放射線処理時の雰囲気は特に限定されるものではないが、酸素濃度が低いほど照射線量を少なくすることができるので有利である。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、実施例中「%」及び「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表す。メルトインデックス（MI）は190℃における2160g荷重の時の流動特性を示す値である。先ず、本発明に係るラクトン樹脂のポリカプロラクトンの放射線照射処理効果についての前述の説明に加え、参考例を用いてより具体的に説明する。

【0029】（参考例1）ポリカプロラクトンのペレット（メルトインデックス2.57g/10分）を融点以上に加熱したのち50℃に冷却し、非晶状態にある内に放射線として電子線を60kGyおよび160kGy照射したところ、得られた処理ペレットのメルトインデックスはそれぞれ0.05g/10分（後記ゲル分率60%）および0.03g/10分（ゲル分率80%）であった。該未処理ペレットおよび処理ペレットを都市下水汚泥環境下に於て、JIS K6950に準じた25℃、4週間の生分解性試験に供した。その結果、未照射処理

品の分解率が55%であったのに対し、照射処理品はそれぞれ86.2%、77.2%であった。更に照射処理品を200℃のホットプレスでシート状にし、粉碎した試料について同様に生分解性試験を行った。その結果、分解率はそれぞれ87.0%、87.8%であった。照射線種を電子線からγ線に変えて行い、同様の試験結果を得た。

【0030】(参考例2) 参考例1で使用したポリカプロラクトンに電子線の照射量を15kGyとして常温で照射した。処理ペレット(メルトインデックスは1.0g/10分、ゲル分率0.2%)を40mmφのTダイを設けた押出機(樹脂温度150℃)で押し出し、厚さ約270μmのシートを得た。得られたシートについて、常温で、引裂試験、耐衝撃強度試験およびJISK6782に準じた引張試験を行い、同様にシート化した未照射処理品の試験結果と比較した。その結果、未照射処理品、照射処理品の順に、引張強度(MD:縦方向)は260、280kgf・cm、同横方向(TD)は210、230kgf・cm、引張伸び(MD)は1130、1240%、同TDは1130、1160%、引裂強度(MD)は160、270gf、同TDは190、450gf、耐衝撃強度試験は23.8、25.2kgf・cmとそれぞれ向上した。

【0031】(参考例3) 参考例1で使用したポリカプロラクトンに常温で、電子線を10、20、40、100kGy照射してMIとゲル分率(%)の変化を測定し、それぞれ順番に下記の値を得た。

電子線照射量(kGy): 0、10、20、40、100

MI(g/10min): 2.6、1.0、0.5、0.1、0.08

ゲル分率(%): 0、0.1、0.2、0.3、23.7

【0032】なお、参考例1～3において、ポリカプロラクトンに生分解性樹脂ジオノールを添加したもののについて照射を検討したが、本質的には変わりはなかった。

【0033】参考例3で20kGy照射カプロラクトンから得られたシートを10cm平方にカットしたサンプル

第 1 表

	線量 (kGy)	ゲル分率 (%)	強度 (MPa)	伸び (%)	ヘイズ値 (%)
参考例1'	100	70	2	550	15
参考例2'	150	82	3	470	10
比較参考例1'	0	0	0	0	90

【0038】[実施例1～3及び比較例1]ポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製、商品名プラクセルH7、数平均分子量 1.28×10^5)のペレットに電子線を0(比較例1)、5(実施例1)、10(実施例2)又は20kGy(実施例3)の線量で照射した後、それぞれのペレットをTダイ押出機により150℃で押

*ルを70℃の温水に浸漬し収縮率を測定した。この結果、未照射カプロラクトンから得られたシートでは溶融してしましたが、20kGy照射シートは溶融することなく、MD方向に60%TD方向に30%収縮した。

【0034】(参考例1')ポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製、商品名プラクセルH7、数平均分子量 1.28×10^5)のペレット10gを1.5cm径のガラスアンプルに入れ、それを真空ラインに連結して空気を除去してから熔封した。この試料を80℃のオーブン中で完全融解した後、予め45℃に調節しておいた金属ブロックに差し込み、コバルト60からのγ線により線量率10kGy/hrで100kGy照射した。照射後はガラスアンプルを開封し、1.5cm径の円柱状PCLを取り出した。これから厚み約5mmの薄板を切り出し、200メッシュのステンレス金網に包み、アセトンに24時間浸漬し、ゲル分率(不溶分の割合であり、橋かけ度を表す。)を次式により求めたところ、70%であった。

$$\text{ゲル分率}(\%) = (W_2 / W_1) \times 100$$

(ここで、 W_1 は浸漬前のPCLの乾燥重量を表し、 W_2 は浸漬後の不溶分乾燥重量を表す。)

更に、耐熱性を調べるために2～3mm厚みにスライスしたPCLを200℃の熱プレスによりフィルム状に圧縮成形したが、得られたフィルムは極めて透明性に優れたものであった。耐熱性は高温引張試験機を使って、引張速度100mm/min、120℃の条件で引張強度と破断点伸びを求めた。結果は第1表に示す。

【0035】(参考例2')γ線により150kGyの線量で照射を行った以外は参考例1'に記載の照射工程と同様の工程を経たポリカプロラクトンのゲル分率(%)は82%であった。更に耐熱性の試験を参考例1'記載の方法で行い、その結果を第1表に示した。

【0036】(比較参考例1')未照射ポリカプロラクトンの耐熱性の試験結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

出し、3倍に延伸して冷却ロールを通過させ、厚さ0.3mmのシートを調製した。得られたシートの冷却ロールに対する剥離性及びシートの温水収縮率を測定した。結果を表2に示す。ロールからの成形シートの剥離性を下記の基準で評価した。

◎: 非常に剥がれやすかった

○：剥がれやすかった

△：やや剥がれにくかった

X：剥がれにくかった

また、得られたシートを横45mm、縦100mmに裁断して、熱収縮試験測定用試験片を作成した。この得られた熱収縮試験測定用サンプルシート的一端をクリップで挟み、表2に示す温度の水に30秒間浸漬した後、試験片の縦方向の寸法を測定して、以下の式を用いて収縮*

第2表

* 率を計算した。

収縮率(%)： $\{(L_0 - L) / L_0\} \times 100$

L₀：熱収縮試験測定用試験片の縦方向の長さ(100mm)

L：熱収縮試験測定用試験片を各測定温度の熱水に30秒間浸漬させた後の試験片の縦方向の長さ(mm)

【0039】

【表2】

	線量 (kGy)	ロール 離型性	熱 収 縮 率 (%)			
			40℃	50℃	60℃	80℃
実施例1	5	△	0	5	30	50
実施例2	10	○	0	10	70	80
実施例3	20	◎	5	30	80	90
比較例1	0	X	0	0	*1	*2

◎：非常に剥がれやすかった

○：剥がれやすかった

△：やや剥がれにくかった

X：剥がれにくかった

*1：収縮せず、融けて自重で伸びた(長さ120%)

*2：熔融し測定不可

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、生分解性が向上し、収縮フィルムの成形性、使用時の物性、廃棄後の※

※生化学的分解性等の点においてバランスのとれた、収縮フィルムが得られた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C08L 67/04
93/00

識別記号

F I

C08L 67/04
93/00

(72)発明者 三友 宏志

群馬県桐生市天神町1丁目5番1号 群馬
大学工学部内

(72)発明者 ダルマワン・ダルウィス

群馬県桐生市天神町1丁目5番1号 群馬
大学工学部内

(72)発明者 村上 禎

千葉県松戸市新松戸南1-323